PCT

REC'D 26 MOY 2004

WIPO

玉 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application:

2003年11月26日

出 Application Number:

特願2003-395799

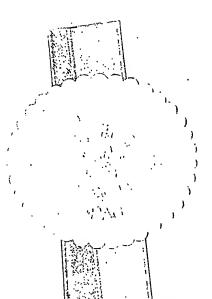
[ST. 10/C]:

[JP2003-395799]

出 願

株式会社ブリヂストン

人 Applicant(s):

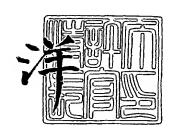


特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office

PRIORITY

WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2004年11月12日





【書類名】 特許願 【整理番号】 P03-115 【あて先】 特許庁長官殿 【国際特許分類】 C091 7/00 G11B 7/24 【発明者】 東京都小平市小川東町3-1-1 株式会社ブリヂストン内 【住所又は居所】 【氏名】 北野 秀樹 【発明者】 【住所又は居所】 東京都小平市小川東町3-1-1 株式会社ブリヂストン内 【氏名】 村山 賢治 【発明者】 【住所又は居所】 東京都小平市小川東町3-1-1 株式会社ブリヂストン内 【氏名】 稲宮 隆人 【発明者】 【住所又は居所】 東京都小平市小川東町3-1-1 株式会社ブリヂストン内 【氏名】 小坪 秀史 【特許出願人】 【識別番号】 000005278 【氏名又は名称】 株式会社ブリヂストン 【代理人】 【識別番号】 100100354 【弁理士】 【氏名又は名称】 江藤 聡明 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 119438 【納付金額】 21,000円 【提出物件の目録】

> 【物件名】 特許請求の範囲 1 【物件名】 明細書 1 【物件名】 図面 1 【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項1】

光重合性官能基を有する反応性ポリマーを含む、加圧により変形可能な光硬化性組成物からなる光硬化性転写層を有する光硬化性転写シートであって、

光硬化性組成物が、さらに溶解度パラメータ(SP値)が8.50以上の粘着性付与剤を含んでいることを特徴とする光硬化性転写シート。

【請求項2】

粘着性付与剤のSP値が9. 50以下である請求項1に記載の光硬化性転写シート。

【請求項3】

粘着性付与剤の軟化点が90~135℃の範囲にある請求項1又は2に記載の光硬化性 転写シート。

【請求項4】

粘着性付与剤のガラス転移点が $45\sim65$ $\mathbb C$ の範囲にある請求項 $1\sim3$ のいずれかに記載の光硬化性転写シート。

【請求項5】

粘着性付与剤の数平均分子量又は重量平均分子量が600~800の範囲である請求項 1~4のいずれかに記載の光硬化性転写シート。

【請求項6】

粘着性付与剤が、ロジン誘導体又はテルペン系樹脂である請求項1~5のいずれかに記載の光硬化性転写シート。

【請求項7】

粘着性付与剤が、光硬化性組成物中に 0.5~30質量%の範囲で含まれる請求項1~6のいずれかに記載の光硬化性転写シート。

【請求項8】

光硬化性組成物が、さらに光重合性官能基を有する反応性希釈剤を含んでいる請求項1~7のいずれかに記載の光硬化性転写シート。

【請求項9】

反応性ポリマーが、光重合性官能基を1~50モル%含む請求項1~8のいずれかに記載の光硬化性転写シート。

【請求項10】

光重合性官能基が、 (メタ) アクリロイル基である請求項1~9のいずれかに記載の光 硬化性転写シート。

【請求項11】

反応性ポリマーのガラス転移温度が20℃以下である請求項1~10のいずれかに記載 の光硬化性転写シート。

【請求項12】

反応性ポリマーの数平均分子量又は重量平均分子量が10000~30000である 請求項1~11のいずれかに記載の光硬化性転写シート。

【請求項13】

光硬化性組成物が、光重合開始剤を0.1~10質量%含む請求項1~12のいずれかに記載の光硬化性転写シート。

【請求項14】

380~420 n mの波長領域の光透過率が70%以上である請求項1~13のいずれかに記載の光硬化性転写シート。

【請求項15】

光硬化性転写層の厚さが $5\sim300~\mu$ mである請求項 $1\sim14$ のいずれかに記載の光硬化性転写シート。

【請求項16】

光硬化性転写層の一方又は両方の表面に、剥離シートが設けられている請求項1~15 のいずれかに記載の光硬化性転写シート。





光硬化性転写シートが長尺状であり、かつ光硬化性転写層と剥離シートの幅が略同一で ある請求項16に記載の光硬化性転写シート。

【請求項18】

下記の工程(2)~(4):

- (2) 請求項16又は17に記載の光硬化性転写シートが両面に剥離シートを有する場合、その一方の剥離シートを除去する工程;
- (3)表面に記録ピット及び/又はグループとしての凹凸を有し、さらに該凹凸表面の凹凸に沿って反射層が設けられた基板の該反射層上に、該光硬化性転写シートの光硬化性転写層の表面が該反射層の凹凸表面に接触するように裁置し、これらを押圧して該光硬化性転写シートの表面が該反射層の凹凸表面に沿って密着された積層体を形成する工程;及び
 - (4)該積層体からもう一方の剥離シートを除去する工程、

を含むことを特徴とする光情報記録媒体の製造方法。

【請求項19】

前記工程(2)の前に、

- (1) 光硬化性転写シートを円盤状に打ち抜く工程;又は
- (1) 光硬化性転写シートの光硬化性転写層と一方の剥離シートを円盤状に打ち抜き、 もう一方の剥離シートをそのまま残す工程;

を行う請求項18に記載の光情報記録媒体の製造方法。

【請求項20】

前記工程(4)を行った後、さらに

- (5) 該積層体の剥離シートが除去された光硬化性転写層の表面に、記録ピット及び/ 又はグループとしての凹凸を有するスタンパの該凹凸表面を裁置し、これらを押圧して該 光硬化性転写シートの表面が該凹凸表面に沿って密着した積層体を形成する工程;
- (6)該スタンパを有する積層体の光硬化性転写層を紫外線照射により硬化させ、次いでスタンパを除去することにより、光硬化性転写層の表面に凹凸を設ける工程;

を含む請求項18又は19に記載の光情報記録媒体の製造方法。

【請求項21】

前記(5)~(6)の工程を行った後、さらに

(7) 光硬化性転写層の凹凸表面に反射層を設ける工程;

を含む請求項20に記載の光情報記録媒体の製造方法。

【請求項22】

請求項18~21のいずれかに記載の製造方法により得られる光情報記録媒体。

【書類名】明細書

【発明の名称】光硬化性転写シート、これを用いた光情報記録媒体の製造方法、及び光情 報記録媒体

【技術分野】

[0001]

本発明は、DVD (Digital Versatile Disc)、CD (Compact Disc)等の大容量の文字、音声、動画像等の情報をディジタル信号として記録された及び/又は記録可能な光情報記録媒体、その製造方法及びこれらに有利に使用される光硬化性転写シートに関する。【背景技術】

[0002]

ディジタル信号として表面にピット形成された記録済み光情報記録媒体として、オーディオ用CD、CD-ROMが広く使用されているが、最近、動画像と記録も可能な両面にピット記録がなされたDVDが、CDの次世代記録媒体として注目され、徐々に使用されるようになってきている。またピット及びグループが形成されたユーザが記録可能なCD-R、CD-RW、DVD-R、DVD-RW等も注目されている。

[0003]

両面に記録層を持つDVDには、例えば、図8に示すようにそれぞれ片面に信号ビットを形成した2枚の透明樹脂基板1,2の該信号ビット形成面にそれぞれ反射層1a,2aを形成し、これら反射層1a,2aを互いに対面させた状態で基板1,2を接着剤層3を介して貼り合わせ、接合した両面読み出し方式のもの、及び、図9に示すように、それぞれ片面に信号ビットを形成した基板1,2において、一方の基板1の信号ビット面に半透明層1bを形成すると共に、他方の基板2の信号ビット面に反射層2aを形成し、これら半透明反射層1bと反射層2aとを対向させた状態で基板1,2を接着剤層3を介して貼り合わせ、接合した片面読み出し方式のものとが知られている。

[0004]

両面読み出しDVDの製造は、従来、一般に前記信号ピットの凹凸が雄雌反対の凹凸を有するスタンパを用いて、ポリカーボネート樹脂を溶融し、射出成形することにより表面に凹凸を有する透明樹脂基板を作製し、この凹凸表面にアルミニウム等の金属をスパッタリング等により蒸着することによって反射層を形成し、この反射層が形成された透明樹脂基板2枚を反射層を対向させて接着剤で貼り合わせることにより行われていた。

[0005]

2002年2月10日に次世代光ディスクの統一規格「ブルーレイ・ディスク(Blu-ra y Disc)」が提案された。主な仕様は、記録容量:23.3/25/27GB、レーザ波長:405 nm(青紫色レーザ)、レンズ開口数(N/A):0.85、ディスク直径:120 mm、ディスク厚:1.2 mm、トラックピッチ:0.32 μ m等である。

[0006]

上記のようにブルーレイ・ディスクでは、溝の幅が狭く、且つピットも小さくなっている。このため読み取りレーザのスポットを小さく絞る必要があるが、スポットを小さくするとディスクの傾きによる影響を大きく受けるようになり、再生しようとするDVDがわずかに曲がっていても再生できなくなる。このような不利を補うため、基板の厚さを薄くし、またレーザ照射側のピット上のカバー層の厚さを 0.1 mm程度にすることが考えられている。

[0007]

非特許文献1の68頁に上記要求に合うDVDの製造方法が記載されている。図10を参照しながら説明する。凹凸表面に反射層(又は記録層)6aを有するディスク基板(1.1 mm)4aのその反射層上に紫外線硬化樹脂5Aを塗布により設け、凹凸表面に反射層(又は記録層)を有するポリカーボネート製スタンパ4bの上に紫外線硬化樹脂5Bを塗布により設ける。次いで、基板を表裏反転させて、基板とスタンパを貼り付け、スタンパ側から紫外線を照射して紫外線硬化樹脂5A及び5Bを硬化させる。紫外線硬化樹脂5Bの層からスタンパ4bを除去し、その凹凸面に反射層(又は記録層)6bを形成し、その上に

カバー層(厚さ0.1mm程度)7を形成する。

[0008]

上記の方法において、ディスク基板及びスタンパの表面には、塗布により紫外線硬化樹 脂が設けられ、さらにその後基板を表裏反転させて、スタンパと貼り付けている。このよ うに塗布及び反転の複雑な工程を行う必要があり、また反転して基板とスタンパを貼り付 けする際、粘チョウな紫外線硬化樹脂同士の接触の際に気泡の発生等の不利があり、良好 な貼り付けを行うことができないとの問題がある。さらに、上記紫外線硬化樹脂は硬化時 に収縮が大きく、得られる媒体の反り等の変形が目立つとの問題もある。

[0009]

上記問題点が改良可能なDVD等の光情報記録媒体の製造方法が、WO03/0323 05 A1 に開示されている。ここには、光重合性官能基を有する反応性ポリマーを含み且 つ加圧により変形可能な光硬化性組成物からなる光硬化性転写シートを用いた製造方法が 記載されている。即ち、上記紫外線硬化性樹脂の代わりに、固体状の上記光硬化性転写シ ートを用いて、スタンパに押圧することにより凹凸面を転写して上記問題点が回避できる

[0010]

【特許文献1】WO03/032305A1

【非特許文献1】日経エレクトロニクス(NIKKEI ELECTRONICS)、2001.11.5 뮭

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

[0011]

しかしながら、上記光硬化性転写シートは、常温でも押圧により基板やスタンパの凹凸 面を転写することができるため、この転写シートをロール状として製造したり、保存した 際、光硬化性転写層の成分がにじみ出す場合があることが明らかとなった。即ち、上記光 硬化性転写シートは、一般に軟化しやすい光硬化性転写層の両側を剥離シートで挟んだ構 造を有しているが、実際の製造において、例えばこの光硬化性転写層と剥離シートを同一 幅で長尺状シート(以下、フルエッジともいう)のロールとした場合、光硬化性転写層の 成分がロールの側面にしみ出し、製造装置、作業員等を汚染する場合があり、これにより 作業性が低下するとの問題が発生することが明らかとなった。さらには、ロールを貯蔵し ている間に、その荷重によりシートの厚さが変化する等の問題も発生する。

[0012]

これらを防止する目的で、光硬化性転写層に接着する剥離シートの幅を転写層より大き くした長尺状シート(このような構造のシートを、以下ドライエッジとも言う)をロール にしたものを用いて作業を行う方法が考えられる。しかしながら、このような方法を用い ても、作業性はやや向上するものの、前記貯蔵中のシート厚の変動を抑えることはできな

[0013]

従って、本発明は、DVD等の厚さが薄く、高容量の光情報記録媒体の製造に有利な光 硬化性転写シートであって、作業性に優れた光硬化性転写シートを提供することをその目 的とする。

[0014]

また、本発明は、DVD等の厚さが薄く、高容量の薄い光情報記録媒体の製造に有利な 光硬化性転写シートであって、長尺状シートのロールの状態でも、光硬化性転写層の成分 のしみ出しが無く、シート厚の変動も起こさない光硬化性転写シートを提供することをそ の目的とする。

[0015]

さらに、上記光情報記録媒体の製造方法を提供することをその目的とする。

[0016]

また、上記製造方法により得られる厚さの薄い光情報記録媒体を提供することをその目 出証特2004-3102404

3/

的とする。

【課題を解決するための手段】

[0017]

上記目的は、光重合性官能基を有する反応性ポリマーを含む、加圧により変形可能な光 硬化性組成物からなる光硬化性転写層を有する光硬化性転写シートであって、

光硬化性組成物が、さらに溶解度パラメータ(SP値)が8.50以上の粘着性付与剤を含んでいることを特徴とする光硬化性転写シートにより達成することができる。

[0018]

上記光硬化性転写シートにおいて、粘着性付与剤(tackifier)のSP値が9.50以下、特に9.00以下であることが好ましい。反応性ポリマー、所望により使用される反応性希釈剤との相溶性が良好で、転写層に適度な粘性及び粘着性(例えば転写層と剥離シートとの接着性の向上)を効率良く(即ち少量で)付与することができ、転写層の前記浸みだし、厚さ変動を抑制することができる。

[0019]

粘着性付与剤としては、軟化点が90~135℃、ガラス転移点が45~65℃の範囲にあることが好ましい。また粘着性付与剤の数平均分子量又は重量平均分子量が600~800の範囲にあることが好ましい。

[0020]

粘着性付与剤が、一般にロジン誘導体又はテルペン系樹脂である。

[0021]

また、反応性ポリマーが、光重合性官能基を $1\sim50$ モル%含むことが適当な硬化性、硬化被膜強度を得る上で好ましい。光重合性官能基が、(メタ)アクリロイル基であることが、硬化性の点で好ましい。光硬化性組成物が、光重合開始剤を $0.1\sim10$ 質量%含むことが適当な硬化性を得る上で好ましい。光硬化性転写シートの厚さが $1\sim1200$ μ m(特に $5\sim300$ μ m)であることが、転写性、作業性の点から好ましい。反応性ポリマーの数平均分子量が $1000\sim3000$ 00であること、また重量平均分子量が $1000\sim3000$ 00であることが好ましい。転写性、作業性の点から好ましい。

[0022]

光硬化性転写シートは380~420nmの波長領域(好ましくは380~600nm、特に380~800nmの波長領域)の光透過率が70%以上であることが好ましい。これにより得られる媒体にレーザによる信号の読み取りを行った場合に、エラーの無い操作が保証される。上記光硬化性転写シートの硬化収縮率が8%以下であることが好ましい

[0023]

光硬化性転写シートにおいて、光硬化性組成物のガラス転移温度が20℃以下であることが一般的で、特に反応性ポリマーのガラス転移温度が20℃以下であることが好ましい。凹凸面の転写性の向上に有利である。

[0024]

前述したいずれの光硬化性転写シートにおいても、光硬化性転写層の両方の表面に、剥離シートが設けられていることが、実際の製造の効率を向上させ好ましい。また光硬化性転写シートが長尺状であり、かつ光硬化性転写層と剥離シートの幅が略同一であることが、作業性の向上、コスト削減に有効であり好ましい。

[0025]

本発明の上記光硬化性転写シート用いることにより、下記の工程(2)~(4):

- (2)上記光硬化性転写シートが両面に剥離シートを有する場合、その一方の剥離シートを除去する工程;
- (3) 表面に記録ピット及び/又はグループとしての凹凸を有し、さらに該凹凸表面の凹凸に沿って反射層が設けられた基板の該反射層上に、該光硬化性転写シートの光硬化性転写層の表面が該反射層の凹凸表面に接触するように裁置し、これらを押圧して該光硬化性転写シートの表面が該反射層の凹凸表面に沿って密着された積層体を形成する工程;及

び

(4) 該積層体からもう一方の剥離シートを除去する工程、

を含むことを特徴とする製造方法により光情報記録媒体を得ることができる。

[0026]

なお、前記工程(2)を行う前に、

- (1)上記の光硬化性転写シートを円盤状に打ち抜く工程;又は
- (1) 上記の光硬化性転写シートの光硬化性転写層と一方の剥離シートを円盤状に打ち 抜き、もう一方の剥離シートをそのまま残す工程;

を行うことが好ましい。

[0027]

後者の場合、工程(2)において、剥離シートの除去は打ち抜かれた側の剥離シート を除去することが好ましい。

[0028]

前記工程(4)を行った後、さらに

- (5) 該積層体の剥離シートが除去された光硬化性転写層の表面に、記録ピット及び/ 又はグループとしての凹凸を有するスタンパの該凹凸表面を裁置し、これらを押圧して該 光硬化性転写シートの表面が該凹凸表面に沿って密着した積層体を形成する工程;
- (6) 該スタンパを有する積層体の光硬化性転写層を紫外線照射により硬化させ、次い でスタンパを除去することにより、光硬化性転写層の表面に凹凸を設ける工程; を含むのが一般的である。

[0029]

前記(6)の工程を行った後、さらに

(7) 光硬化性転写層の凹凸表面に反射層を設ける工程; を含むこともでききる。

[0030]

本発明は、また上記の製造方法により得られる光情報記録媒体にもある。

【発明の効果】

[0031]

本発明の光硬化性転写シートは、DVD等の厚さが薄く、高容量の光情報記録媒体の製 造に有利な光硬化性転写シートであって、製造時に使用される長尺状シートのロール形態 にしても、光硬化性転写層の成分のしみ出しが無く、シート厚の変動もないものであり、 特に作業性に優れた光硬化性転写シートであるということができる。即ち、常温転写に有 利な光重合性官能基を有する反応性ポリマーの光硬化性転写層に、特定の粘着性付与剤を 含ませることにより、製造作業中、貯蔵中の光硬化性転写層からの成分のしみ出しを抑え ることができ、さらに貯蔵中等におけるシート厚の変動も抑えることができる。また粘着 性付与剤を使用することによる、光情報記録媒体作製時における転写層の転写性等の特性 低下はみられない。

【発明を実施するための最良の形態】

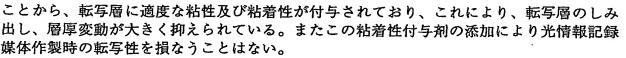
[0032]

以下に図面を参照して本発明の実施の形態を詳細に説明する。

[0033]

図1は本発明で使用される光硬化性転写シート10の実施形態の一例を示す断面図であ る。光硬化性転写層11は、両面に剥離シート12a, 12bを有する。剥離シートは一 方のみでも、無くても良い。使い方により適宜設定される。 [0034]

本発明の光硬化性転写シートの光硬化性転写層11は、スタンパの凹凸表面を押圧する ことにより精確に転写できるように、加圧により変形し易い層であるとともに、転写シー ト (特にロール状のもの) の作製時或いは貯蔵時に、転写層のしみ出し、層厚変動が大き く抑えられている。即ち、光硬化性転写層11は、光重合性官能基を有する反応性ポリマ ーを含み、さらに特定の溶解度パラメータ(SP値)を有する粘着性付与剤を含んでいる



[0035]

上記光硬化性転写シートは、情報の高密度化のため、再生レーザにより読み取りが容易なように380~420nmの波長領域の光透過率が70%以上であることが好ましい。特に、380~420nmの波長領域の光透過率が80%以上であることが好ましい。従って、この転写シート用いて作製される本発明の光情報記録媒体は380~420nmの波長のレーザを用いてピット信号を再生する方法に有利に使用することができる。

[0036]

上記光硬化性転写シート10を用いて、本発明の光情報記録媒体を、例えば下記の図2 に示すように製造することができる。

[0037]

光硬化性転写シート10は、先ず円盤状に打ち抜かれる。この際、光硬化性転写層11と両面の剥離シート12a,12b全てを打ち抜く場合(一般にフルエッジの場合)と、光硬化性転写層11と一方の剥離シート12bを円盤状に打ち抜き、もう一方の剥離シート12aをそのまま残す場合(一般にドライエッジの場合)があり、適宜選択して行われる(1)。このように予めの打ち抜き作業は、本発明の光硬化性転写シートを用いることにより、転写層のしみ出し、はみ出し無く、作業性良く行うことができる。

[0038]

次いで、光硬化性転写シート10から剥離シート12aを除去し、剥離シート12b付き光硬化性転写層を用意する(2)。表面に記録ピットとしての凹凸を有する基板21の該凹凸表面の半透明反射層23(一般にAgX等の反射率の比較的低い反射層)上に、剥離シートの無い側を対向させて光硬化性転写シート11を押圧する(3)。これにより光硬化性転写シートの表面が該凹凸表面に沿って密着された積層体(11,23,21からなる)を形成する。この構成で光情報記録媒体として使用する場合は、光硬化性転写シート11を紫外線照射により硬化させ、剥離シート12bを除去する(4)。

[0039]

次いで、表面に記録ピットとしての凹凸を有するスタンパ24を、積層体から剥離シート12bを除去して未硬化状態の光硬化性転写シート11の表面(基板と接触していない側の表面)に押圧する(5)。光硬化性転写シート11の表面がスタンパ24の凹凸表面に沿って密着した積層体(21,23,11,24からなる)を形成し、そして積層体の光硬化性転写シートを紫外線照射により硬化させた(6)のちスタンパ24を除去することにより、硬化シートの表面に記録ピット等の凹凸を設ける。これにより、基板11、反射層23及び硬化した光硬化性転写シート11から成る積層体(光情報記録媒体)を得る。通常、この凹凸上(硬化シートの表面)に、反射層(一般にA1等の高反射率の反射層)25を設け(7)、さらにその上に有機ポリマーフィルム(カバー層)26を接着剤層を介して貼付する(8)。記録ピットを有する硬化シートの表面に、さらに光硬化性転写シートを押圧し、紫外線照射により硬化させても良い。或いは、硬化シートの表面に紫外線硬化性樹脂を塗布、硬化させても良い。単透明反射層は、通常のA1等の反射層でも良い(両面読み出し用)。また反射層25を半透明反射層、半透明反射層23を高反射率の反射層としても良い。さらにスタンパは、凹凸を有する基板であっても良い。

[0040]

上記方法においては、再生専用の光情報記録媒体について説明をしたが、記録可能な光情報記録媒体についても同様に行うことができる。記録可能媒体の場合、グループ或いはグループ及びピットを有しており、この場合反射層及び半透明反射層の代わりに金属記録層(色素記録層の場合や金属記録層の反射率が低い場合は、記録層及び反射層)が一般に設けられる。それ以外は上記と同様に光情報記録媒体を製造することができる。

[0041]

本発明では、記録ピット及び/又はグループである凹凸形状を、光硬化性転写層11と

基板21とを100℃以下の比較的低い温度(好ましくは常温)で押圧する(好ましくは減圧下)ことにより精確に転写されるように光硬化性転写シートが設計されている。基板21と、光硬化性転写層11との重ね合わせは、一般に圧着ロールや簡易プレスで行われる(好ましくは減圧下)。また、光硬化性転写層11の硬化後の層は、基板21の表面の反射層に用いられる金属との接着力が良好で剥離することはない。必要により反射層上に接着促進層を設けても良い。

[0042]

また本発明では、記録ピット及び/又はグループである凹凸形状を、光硬化性転写層 1 1 とスタンパ 2 4 とを 1 0 0 ℃以下の低温(好ましくは常温)で押圧する(好ましくは減圧下)ことにより精確に転写されるように光硬化性転写シートが設計されている。スタンパ 2 1 と、光硬化性転写シート 1 1 との重ね合わせは、一般に圧着ロールや簡易プレスで行われる(好ましくは減圧下)。また、光硬化性転写層 1 1 の硬化後の層は、スタンパに用いられるニッケルなどの金属との接着力が極めて弱く、光硬化性転写シートをスタンパから容易に剥離することができる。

[0043]

基板 2 1 は、一般に厚板(通常 0 . 3 \sim 1 . 5 mm、特に 1 . 1 mm程度)であるので、従来の射出成形法で作製することが一般的である。しかし光硬化性転写シートとスタンパを用いて製造しても良い。本発明の光硬化性転写シートは 3 0 0 μ m以下(好ましくは 1 5 0 μ m以下)に薄くすることができるので、もう一方の基板を従来法で作製し、基板の厚さを大きくすることができるのでピット形状の転写精度を上げることができる。

[0044]

上記工程において、光硬化性転写層を基板に押圧する際、或いはスタンパを光硬化性転写層に押圧する際に、減圧下に押圧を行うことが好ましい。これにより、気泡の除去等が円滑に行われる。

[0045]

上記減圧下の押圧は、例えば、減圧下に2個のロール間に、光硬化性転写シートとスタンパを通過させる方法、あるいは真空成形機を用い、スタンパを型内に裁置し、減圧しなが5光硬化性転写シートをスタンパに圧着させる方法を挙げることができる。

[0046]

また、二重真空室方式の装置を用いて減圧下の押圧を行うことができる。図4を参照しながら説明する。図4には二重真空室方式のラミネータの一例が示されている。ラミネータは下室41、上室42、シリコーンゴムシート43、ヒータ45を備えている。ラミネータ内の下室41に、凹凸を有する基板と光硬化性転写シートとの積層体49、又は基板と光硬化性転写シートとスタンパとの積層体49を置く。上室42及び下室41共に排気する(減圧する)。積層体49をヒータ45で加熱し、その後、下室41を排気したまま上室42を大気圧に戻し、積層体を圧着する。冷却して積層体を取り出し、次工程に移す。これにより排気時に脱泡が十分に行われ、気泡の無い状態で、スタンパ又は基板と光硬化性転写シートとを圧着することができる。

[0047]

本発明で使用される光硬化性転写シートは、光重合性官能基を有する反応性ポリマーを 含み、さらに溶解度パラメータ (SP値) が8.50以上の粘着性付与剤を含む、加圧に より変形可能な光硬化性組成物からなる光硬化性転写層を有するものである。

本発明の光硬化性組成物は、一般に、上記光重合性官能基を有する反応性ポリマー(一般にガラス転移温度が20℃以下のもの)、そして上記SP値が8.50以上の粘着性付与剤、さらに光重合性官能基(好ましくは(メタ)アクリロイル基)を有する化合物(モノマー及びオリゴマー)、光重合性開始剤及び、所望により他の添加剤から構成される。

[0048]

上記光重合性官能基を有する反応性ポリマーとしては、例えばアルキルアクリレート (例、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート)及び/又はアルキルメタクリレート (例、メチルメタクリレート、エチ

ルメタクリレート、プチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート)から得 られる単独重合体又は共重合体(即ちアクリル樹脂)で、且つ、主鎖又は側鎖に光重合性 官能基を有するものである。従って、このような反応性ポリマーは、例えば、上記1種以 上の(メタ)アクリレートと、ヒドロキシル基等の官能基を有する(メタ)アクリレート (例、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート) とを共重合させ、得られた重合体と イソシアナトアルキル(メタ)アクリレートなどの、重合体の官能基と反応し且つ光重合 性基を有する化合物と反応させることにより得ることができる。

[0049]

或いは上記において、ヒドロキシル基の代わりにアミノ基を有する(メタ)アクリレー ト(例、2-アミノエチル(メタ)アクリレート)を用いても、カルボキシル基を有する (メタ) アクリレート等を用いても、光重合性官能基含有反応性ポリマーも得ることがで きる。

[0050]

また、上記のようにイソシアナトアルキル(メタ)アクリレート等を用いてウレタン結 合を介して光重合性基を形成しているが、他の方法、例えばカルボン酸を含むアクリル樹 脂を形成し、このカルボン酸にエポキシ基を有する(メタ)アクリレート(例、グリシジ ル(メタ)アクリレート)を反応させて光重合性基を形成することもできる。

[0051]

本発明では、前記光重合性官能基をウレタン結合を介して有するアクリル樹脂が好まし

[0052]

本発明の上記反応性ポリマーは、光重合性官能基を一般に1~50モル%、特に5~3 0 モル%含むことが好ましい。この光重合性官能基としては、アクリロイル基、メタクリ ロイル基、ビニル基が好ましく、特にアクリロイル基、メタクリロイル基が好ましい。

[0053]

またこの反応性ポリマーのガラス転移温度は、一般に20℃以下であり、ガラス転移温 度を20℃以下とすることにより、得られる光硬化性転写層がスタンパの凹凸面に圧着さ れたとき、常温においてもその凹凸面に緊密に追随できる可撓性を有することができる。 特に、ガラス転移温度が15℃~−50℃、特に15℃~−15℃の範囲にすることによ り追随性が優れている。ガラス転移温度が高すぎると、貼り付け時に高圧力及び高圧力が 必要となり作業性の低下につながり、また低すぎると、硬化後の十分な高度が得られなく なる。

[0054]

さらに、本発明の反応性ポリマーは、一般に数平均分子量が5000~100000 、好ましくは10000~300000であり、また重量平均分子量が一般に5000~ -100000、好ましくは10000~30000であることが好ましい。

[0055]

本発明は、組成物中に溶解度パラメータ(SP値)が8. 50以上の粘着性付与剤を含 むことがその特徴的要件である。このような粘着性付与剤としては、ゴム業界等で一般に 使用されている粘着性付与剤で、上記SP値を満足するものであればどのような樹脂でも 使用することができる。粘着性付与剤とは、一般に、天然ゴム、合成ゴム、ゴム系接着剤 、プラスチック等に配合し、配合物の表面の粘着性を増大させるために使用されるもので ある。

[0056]

上記粘着性付与剤としては、例えば、クマロン・インデン樹脂及びクマロン樹脂/ナフ テン系油/フェノール樹脂の混合物等のクマロン樹脂;テルペン樹脂、変性テルペン樹脂 (例、芳香族変性テルペン樹脂)、テルペン-フェノール樹脂及び水添テルペン樹脂等の テルペン系樹脂;ガムロジン、トール油ロジン、ウッドロジン、ロジンのペンタエリスリ トール・エステル、ロジンのグリセロール・エステル、水素添加ロジン、水素添加ウッド ロジン、水素添加ロジンのメチルエステル、水素添加ロジンのペンタエリスリトール・エ

ステル、水素添加ロジンのトリエチレングリコールのエステル、不均化ロジン、重合ロジ ン、重合ロジンのグリセロール・エステル及び硬化ロジン等のロジン誘導体;テレピン系 粘着付与剤;芳香族炭化水素樹脂、脂肪族系炭化水素樹脂、不飽和炭化水素(オレフィン 系、ジオレフィン系)の重合体、イソプレン系樹脂、水素添加炭化水素樹脂、炭化水素系 粘着化樹脂、ポリブテン、液状ポリブタジエン及び低分子量プチルゴム等の石油系炭化水 素樹脂;スチレン系樹脂;フェノール系樹脂;キシレン系樹脂を挙げることができる。こ れらの中で、テルペン系樹脂、ロジン誘導体が好ましい。特に水素添加テルペン系樹脂、 ロジンの各種エステルが好ましい。

[0057]

本発明で使用される粘着性付与剤の好ましい市販品としては、テルペン樹脂のYSレジ ンTR105 (ヤスハラケミカル (株) 製;SP値=8. 26、mp=105℃,Tg=5 0℃、平均分子量=600)、水添テルペン樹脂のクリアロンM115 (ヤスハラケミカ ル (株) 製; S P値= 8. 5 2、mp=115℃, T g=59℃、平均分子量=650)、 テルペンフェノール樹脂のYSポリスターTH130 (ヤスハラケミカル (株) 製;SP 値=8.81、mp=130℃, Tg=74℃、平均分子量=710);そしてロジンエス テルのパインクリスタルKE-100(荒川化学(株)製;SP値=約8.5、mp=9 5-105℃、酸価=2-10)、ロジンエステルのパインクリスタルKE-359(荒 川化学(株)製;SP値=約8.6、mp=94-104℃、酸価=10-20)を挙げ ることができる。

[0058]

本発明の粘着性付与剤のSP値は、8.50~9.50、特に8.50~9.00節 囲であることが好ましい。このような粘着付与剤は、反応性ポリマー、及び所望により使 用される反応性希釈剤との相溶性が特に良好で、転写層に適度な粘性及び粘着性(例えば 転写層と剥離シートとの接着性の向上)を効率良く(即ち少量で)付与することができ、 転写シートをロール状にした際の浸みだし、厚さ変動を抑制することができる。

[0059]

上記粘着性付与剤は、軟化点が90~135℃、特に90~120℃の範囲、ガラス転 移点が40~70℃、特に45~65℃の範囲にあることが好ましい。また粘着性付与剤 は、その数平均分子量が600~800の範囲、特に630~730の範囲にあるか、又 は重量平均分子量が600~800の範囲、特に630~730の範囲にあることが好ま しい。また、ロジンについては、特に酸価が30以下のものが好ましい。

[0060]

上記各範囲を満足する粘着性付与剤は、特に本発明の反応性ポリマーとの相溶性に優れ ており、特に本発明の効果を顕著に得ることができる。

[0061]

本発明の粘着性付与剤は、光硬化性組成物中に0.5~30質量%、特に1~20質量 %の範囲で含まれていることが好ましい。

[0062]

本発明の光硬化性組成物は、更に光重合性官能基を有する反応性希釈剤を含むことが好 ましい。反応性希釈剤としては、例えば、2~ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、 **2ーヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4ーヒドロキシブチル(メタ)アクリレ** ート、2-エチルヘキシルポリエトキシ(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリ レート、イソボルニル(メタ)アクリレート、フェニルオキシエチル(メタ)アクリレー ト、トリシクロデカンモノ (メタ) アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル (メ タ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、アクリロイルモルホ リン、N-ビニルカプロラクタム、2-ヒドロキシ-3-フェニルオキシプロピル(メタ) アクリレート、o-フェニルフェニルオキシエチル(メタ) アクリレート、ネオペンチ ルグリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジプロポキシジ(メタ) アクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、 トリシクロデカンジメチロールジ (メタ) アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ (

メタ) アクリレート、ノナンジオールジ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパン トリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、ペンタエ リスリトールテトラ(メタ)アクリレート、トリス〔(メタ)アクリロキシエチル〕イソ シアヌレート、ジトリメチロールプロパンテトラ (メタ) アクリレート等の (メタ) アク リレートモノマー類、ポリオール化合物(例えば、エチレングリコール、プロピレングリ コール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサンジオール、3-メチル-1,5-ペ ンタンジオール、1, 9ーノナンジオール、2ーエチルー2ープチルー1, 3ープロパン ジオール、トリメチロールプロパン、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、 ポリプロピレングリコール、1, 4 ージメチロールシクロヘキサン、ビスフェノールAポ リエトキシジオール、ポリテトラメチレングリコール等のポリオール類、前記ポリオール 類とコハク酸、マレイン酸、イタコン酸、アジピン酸、水添ダイマー酸、フタル酸、イソ フタル酸、テレフタル酸等の多塩基酸又はこれらの酸無水物類との反応物であるポリエス テルポリオール類、前記ポリオール類と ϵ ーカプロラクトンとの反応物であるポリカプロ ラクトンポリオール類、前記ポリオール類と前記、多塩基酸又はこれらの酸無水物類の ε ーカプロラクトンとの反応物、ポリカーボネートポリオール、ポリマーポリオール等)と 有機ポリイソシアネート(例えば、トリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネ ート、キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンー4, 4'ージイソシアネート、 ジシクロペンタニルジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2,4,4' ートリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2, 2', 4ートリメチルヘキサメチレ ンジイソシアネート等)と水酸基含有 (メタ) アクリレート (例えば、2ーヒドロキシエ チル (メタ) アクリレート、2 ーヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、4 ーヒドロ キシブチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェニルオキシプロピル (メタ) アクリレート、シクロヘキサンー1、4ージメチロールモノ(メタ)アクリレート、ペ ンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、グリセリンジ (メタ) アクリレート等) の反応物であるポリウレタン(メタ)アクリレート、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、 ビスフェノールF型エポキシ樹脂等のビスフェノール型エポキシ樹脂と(メタ)アクリル 酸の反応物であるビスフェノール型エポキシ(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリレ ートオリゴマー類等を挙げることができる。これら光重合可能な官能基を有する化合物は 1種又は2種以上、混合して使用することができる。

[0063]

光重合開始剤としては、公知のどのような光重合開始剤でも使用することができるが、 配合後の貯蔵安定性の良いものが望ましい。このような光重合開始剤としては、例えば、 アセトフェノン系、ベンジルジメチルケタールなどのベンゾイン系、ベンゾフェノン系、 イソプロピルチオキサントン、2-4-ジエチルチオキサントンなどのチオキサントン系 、その他特殊なものとしては、メチルフェニルグリオキシレートなどが使用できる。特に 好ましくは、2-ヒドロキシー2-メチルー1-フェニルプロパン-1-オン、1-ヒド ロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-(4-(メチルチオ)フェニル) - 2 - モルホリノプロパン- 1、ベンゾフェノン等が挙げられる。これら光重合開始剤 は、必要に応じて、4-ジメチルアミノ安息香酸のごとき安息香酸系又は、第3級アミン 系などの公知慣用の光重合促進剤の1種または2種以上を任意の割合で混合して使用する ことができる。また、光重合開始剤のみの1種または2種以上の混合で使用することがで きる。光硬化性組成物中に、光重合開始剤を一般に0.1~20質量%、特に1~10質 量%含むことが好ましい。

[0064]

光重合開始剤のうち、アセトフェノン系重合開始剤としては、例えば、4-フェノキシ ジクロロアセトフェノン、4-t-ブチルージクロロアセトフェノン、4-t-ブチルー・ トリクロロアセトフェノン、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-(4-イソプロピルフェニル) -2-ヒドロキシ**-2-メチルプロパン-1-オン、1-(4-ドデシルフェニル)-2-ヒドロキシ-2** ーメチルプロパンー1ーオン、4ー(2ーヒドロキシエトキシ)ーフェニル(2ーヒドロ

キシー2-プロピル)ケトン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチ ルー1-(4-(メチルチオ)フェニル)-2-モルホリノプロパン-1など、ペンゾフ ェノン系重合開始剤としては、ベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸、ベンゾイル安息香 酸メチル、4-フェニルベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、4-ベンッゾイル -4'ーメチルジフェニルサルファイド、3,3'ージメチル-4ーメトキシベンゾフェ ノンなどが使用できる。

[0065]

アセトフェノン系重合開始剤としては、特に、2-ヒドロキシー2-メチルー1-フェ ニルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1- (4- (メチルチオ) フェニル) -2-モルホリノプロパン-1が好ましい。ベンゾ フェノン系重合開始剤としては、ベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸、ベンゾイル安息 香酸メチルが好ましい。また、第3級アミン系の光重合促進剤としては、トリエタノール アミン、メチルジエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、4, 4'ージメチル アミノベンゾフェノン、4, 4'ージエチルアミノベンゾフェノン、2ージメチルアミノ 安息香酸エチル、4ージメチルアミノ安息香酸エチル、4ージメチルアミノ安息香酸(n ープトキシ) エチル、4ージメチルアミノ安息香酸イソアミル、4ージメチルアミノ安息 香酸2-エチルヘキシルなどが使用できる。特に好ましくは、光重合促進剤としては、4 ージメチルアミノ安息香酸エチル、4 ージメチルアミノ安息香酸 (n ープトキシ) エチル 、4-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、4-ジメチルアミノ安息香酸2-エチルヘキ シルなどが挙げられる。

[0066]

本発明の光硬化性転写層はガラス転移温度が20℃以下で、透過率70%以上を満たす ように光硬化性組成物を設計することが好ましい。このため、上記光重合可能な官能基を 有する化合物及び光重合開始剤に加えて、所望により下記の熱可塑性樹脂及び他の添加剤 を添加することが好ましい。

[0067]

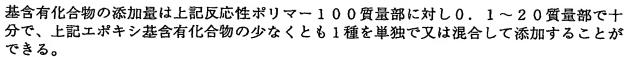
上記反応性ポリマー:光重合可能な官能基を有する化合物:光重合開始剤の質量比は、 一般に、40~100:0~60:0.1~10、特に60~100:0~40:1~1 0から好ましい。

[0068]

他の添加剤として、シランカップリング剤(接着促進剤)を添加することができる。こ のシランカップリング剤としてはビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(etaーメトキ シエトキシ) シラン、γーメタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセ トキシシラン、γーグリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γーグリシドキシプロピ ラン、γークロロプロピルメトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、γーメルカプトプ ロピルトリメトキシシラン、 γ ーアミノプロピルトリエトキシシラン、N-eta(アミノエ チル) -γ-アミノプロピルトリメトキシシランなどがあり、これらの1種を単独で又は 2種以上を混合して用いることができる。これらシランカップリング剤の添加量は、上記 反応性ポリマー100質量部に対し通常0.01~5質量部で十分である。

[0069]

また同様に接着性を向上させる目的でエポキシ基含有化合物を添加することができる。 エポキシ基含有化合物としては、トリグリシジルトリス (2-ヒドロキシエチル) イソシ アヌレート;ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル; 1, 6-ヘキサンジオール ジグリシジルエーテル;アクリルグリシジルエーテル;2-エチルヘキシルグリシジルエ ーテル;フェニルグリシジルエーテル;フェノールグリシジルエーテル;p-t-ブチル フェニルグリシジルエーテル;アジピン酸ジグリシジルエステル;oーフタル酸ジグリシ ジルエステル;グリシジルメタクリレート;プチルグリシジルエーテル等が挙げられる。 また、エポキシ基を含有した分子量が数百から数千のオリゴマーや重量平均分子量が数千 から数十万のポリマーを添加することによっても同様の効果が得られる。これらエポキシ



[0070]

さらに、アクリル樹脂も添加することができる。例えば、アルキルアクリレート(例、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プチルアクリレート)及び/又はアルキルメタクリレート(例、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プチルメタクリレート)から得られる単独重合体又は共重合体を挙げることができる。またこれらのモノマーと、他の共重合可能なモノマーとの共重合体も挙げることができる。特に、光硬化時の反応性や硬化後の耐久性、透明性の点からポリメチルメタクリレート(PMMA)が好ましい。

[0071]

以上の添加剤の他、本発明の光硬化性組成物は紫外線吸収剤、老化防止剤、染料、加工助剤等を少量含んでいてもよい。また、場合によってはシリカゲル、炭酸カルシウム、シリコン共重合体の微粒子等の添加剤を少量含んでもよい。

[0072]

本発明の光硬化性組成物からなる光硬化性転写シートは、反応性ポリマー、光重合可能な官能基を有する反応性希釈剤(モノマー及びオリゴマー)、粘着性付与剤及び、所望により他の添加剤とを均一に混合し、押出機、ロール等で混練した後、カレンダー、ロール、Tダイ押出、インフレーション等の製膜法により所定の形状に製膜して用いることができる。支持体を用いる場合は、支持体上に製膜する必要がある。より好ましい本発明の光硬化性接着剤の製膜方法は、各構成成分を良溶媒に均一に混合溶解し、この溶液をシリコーンやフッ素樹脂を精密にコートしたセパレーターにフローコート法、ロールコート法、グラビアロール法、マイヤバー法、リップダイコート法等により支持体上に塗工し、溶媒を乾燥することにより製膜する方法である。

[0073]

また、光硬化性転写シートの厚さは $1\sim1200\mu$ m、特に $5\sim500\mu$ mとすることが好ましい。特に $5\sim300\mu$ m(好ましくは 150μ m以下)が好ましい。 1μ mより薄いと封止性が劣り、透明樹脂基板の凸凹を埋め切れない場合が生じる。一方、 1000μ mより厚いと記録媒体の厚みが増し、記録媒体の収納、アッセンブリー等に問題が生じるおそれがあり、更に光線透過に影響を与えるおそれもある。

[0074]

上記光硬化性転写シートの両側には剥離シートが貼り付けられていることが好ましい。 【0075】

剥離シートの材料としては、ガラス転移温度が50 ℃以上の透明の有機樹脂が好ましく、このような材料としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリシクロへキシレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル系樹脂、ナイロン46、変性ナイロン6 T、ナイロンM X D 6、ポリフタルアミド等のポリアミド系樹脂、ポリフェニレンスルフィド、ポリチオエーテルサルフォン等のケトン系樹脂、ポリサルフォン、ポリエーテルサルフォン等のサルフォン系樹脂の他に、ポリエーテルニトリル、ポリアリレート、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、トリアセチルセルロース、ポリスチレン、ポリビニルクロライド等の有機樹脂を主成分とする透明樹脂基板を用いることができる。これら中で、ポリカーボネート、ポリメチルメタアクリレート、ポリビニルクロライド、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレートが好適に用いることができる。厚さは10~200 mが好ましく、特に30~100 μ mが好ましい。

[0076]

表面に凹凸を有する基板21の材料としてはとしては、ガラス転移温度が50℃以上の透明の有機樹脂が好ましく、このような支持体としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリシクロヘキシレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル系樹



脂、ナイロン46、変性ナイロン6T、ナイロンMXD6、ポリフタルアミド等のポリア ミド系樹脂、ポリフェニレンスルフィド、ポリチオエーテルサルフォン等のケトン系樹脂 、ポリサルフォン、ポリエーテルサルフォン等のサルフォン系樹脂の他に、ポリエーテル ニトリル、ポリアリレート、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリカーボネート 、ポリメチルメタクリレート、トリアセチルセルロース、ポリスチレン、ポリビニルクロ ライド等の有機樹脂を主成分とする透明樹脂基板を用いることができる。これら中で、ポ リカーボネート、ポリメチルメタアクリレート、ポリビニルクロライド、ポリスチレン、 ポリエチレンテレフタレートが転写性、複屈折の点で優れており、好適に用いることがで きる。厚さは200~2000μmが好ましく、特に500~1500μmが好ましい。

[0077]

有機ポリマーフィルムの材料 2 6 としては、ガラス転移温度が 5 0 ℃以上の透明の有機 樹脂が好ましく、このような支持体としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリシクロ ヘキシレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル系樹脂、ナイロ ン46、変性ナイロン6T、ナイロンMXD6、ポリフタルアミド等のポリアミド系樹脂 、ポリフェニレンスルフィド、ポリチオエーテルサルフォン等のケトン系樹脂、ポリサル フォン、ポリエーテルサルフォン等のサルフォン系樹脂の他に、ポリエーテルニトリル、 ポリアリレート、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリカーボネート、ポリメチ ルメタクリレート、トリアセチルセルロース、ポリスチレン、ポリビニルクロライド等の 有機樹脂を主成分とする透明樹脂基板を用いることができる。これら中で、ポリカーボネ ート、ポリメチルメタアクリレート、ポリビニルクロライド、ポリスチレン、ポリエチレ ンテレフタレートが転写性、複屈折の点で優れており、好適に用いることができる。厚さ は $10-200\mu$ mが好ましく、特に $50-100\mu$ mが好ましい。

[0078]

こうして得られる本発明に光硬化性転写シートは、ガラス転移温度が20℃以下である 反応性ポリマー等を含む光硬化性組成物からなるものであるが、さらに光硬化性転写層の 380~420 nmの波長領域の光透過率が70%以上であることが好ましい。即ち、ガ ラス転移温度が20℃以下とすることにより、光硬化性転写層がスタンパの凹凸面に圧着 されたとき、その凹凸面に緊密に追随できる可撓性を有することができる。特に、ガラス 転移温度が15℃〜−50℃の範囲にすることにより追随性が優れている。ガラス転移温 度が高すぎると、貼り付け時に高圧力及び高温が必要となり作業性の低下につながり、ま た低すぎると、硬化後の十分な高度が得られなくなる。

[0079]

光硬化性転写シートは380~420 nm(好ましくは380~800 nm)の波長領 域の光透過率が70%以上であり、これはレーザによる読み取り信号の強度低下を防止す るためである。さらに380~420nmの波長領域の光透過率が80%以上であること が好ましい。

[0080]

光硬化性組成物中の反応性ポリマーには重合性官能基を1~50モル%有することが好 ましい。これにより、得られる光硬化性転写シートが、硬化後に形状保持可能な強度得る ことができる。光重合開始剤は前記のように0.1~10質量%の範囲が好ましく、これ より少ないと硬化速度が遅すぎて、作業性が悪く、多すぎると転写精度が低下する。

[0081]

本発明に光硬化性転写シートは、膜厚精度を精密に制御したフィルム状で提供すること ができるため、基板及びスタンパとの貼り合わせを容易にかつ精度良くおこなうことが可 能である。また、この貼り合わせは、圧着ロールや簡易プレスなどの簡便な方法で20~ 100℃で仮圧着した後、光により常温、1~数十秒で硬化できる上、本接着剤特有の自 着力によりその積層体にズレや剥離が起き難いため、光硬化まで自由にハンドリングがで きるという特徴を有している。

[0082]

本発明の光硬化性転写シートを硬化する場合は、光源として紫外~可視領域に発光する



多くのものが採用でき、例えば超高圧、高圧、低圧水銀灯、ケミカルランプ、キセノンランプ、ハロゲンランプ、マーキュリーハロゲンランプ、カーボンアーク灯、白熱灯、レーザ光等が挙げられる。照射時間は、ランプの種類、光源の強さによって一概には決められないが、数秒~数分程度である。

[0083]

また、硬化促進のために、予め積層体を30~80℃に加温し、これに紫外線を照射してもよい。

[0084]

得られた本発明の基板の凹凸表面の反射層は、基板に反射層を金属蒸着(例えばスパッタリング、真空蒸着、イオンプレーティング等)することにより形成する。金属としては、アルミニウム、金、銀、これらの合金等を挙げることができる。硬化シート上等の半透明反射層は、金属として銀等を用いて形成される。即ち、上記反射層より低い反射率の反射層にする必要があり、成分、膜厚等が変更される。

[0085]

硬化シートの反射層上に有機ポリマーフィルムを貼り付ける場合、一方に接着剤を塗布し、その上に他方を重ね、硬化させる。接着剤がUV硬化性樹脂の場合はUV照射により、ホットメルト接着剤の場合は、加熱下に塗布し、冷却することにより得られる。

本発明の光情報記録媒体の製造は、通常、上記のように円盤状で処理されるが、シート 状で連続的に作成し、最後に円盤状にしてもよい。

[0086]

以下に実施例を示し、本発明ついてさらに詳述する。

【実施例】

[0087]

[実施例1]

<光硬化性転写シートの作製>

(反応性ポリマーの作製)

配合I

2 - エチルヘキシルメタクリレート	7 0 航息 🛨
メチルメタクリレート	70質量部
·	2 0 質量部
2 - ヒドロキシエチルメタクリレート	10質量部
ベンゾフェノン	
トルエン	5 質量部
	3 0 質量部
酢酸エチル	
HI HA 7 /	30質量部

[0088]

上記の配合の混合物を、穏やかに撹拌しながら、60 $^{\circ}$ に加熱して重合を開始させ、この温度で10時間撹拌し、側鎖にヒドロキシル基を有するアクリル樹脂を得た。その後、カレンズ MOI(2-イソシアナトエチルメタクリレート;昭和電工(株)製)5質量部を添加し、窒素雰囲気下で穏やかに撹拌しながら50 $^{\circ}$ で反応させ、光重合性官能基を有する反応性ポリマーの溶液1を得た。

[0089]

得られた反応性ポリマーは、Tgが0℃であり、側鎖にメタクリロイル基を5モル%有していた。

[0090]

配合II

反応性ポリマー溶液 1 トリシクロデカンジアクリレート 粘着性付与剤(S P値=8.52、m p=115℃, T g=59℃、平均分子量=650、 クリアロンM 1 1 5、ヤスハラケミカル(株)製)

1ーヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン 1質量部



[0091]

上記配合の混合物を均一に溶解、混練し、剥離シート(幅140mm、長さ200m、 厚さ75 μm;商品名No. 23、藤森工業(株)製)上に、全面塗布し、乾燥厚さ20 ± 2 μ m の光硬化性転写シートを形成し、シートの反対側に上記と同一の剥離シートを貼 付し、ロール状に巻き上げ、光硬化性転写シートのフルエッジタイプのロール (直径0. ·25m)を得た。

[0092]

[比較例1]

実施例1において、配合IIの粘着性付与剤を用いなかった以外は、同様にして光硬化性 転写シートのロールを得た。

[0093]

[比較例2]

実施例1において、配合IIの粘着性付与剤として、YSレジンPX1150 (SP値= 8.26、mp=115℃, Tg=62℃、平均分子量=1100;ヤスハラケミカル(株)製)を同量 用いた以外は、同様にして光硬化性転写シートのロールを得た。

[0094]

(1) 光硬化性転写シートの評価

(1-1) しみ出し

実施例1、比較例1及び2で得られたロールを、常温で24時間放置した後、ロール側 面の転写層のしみ出しを観察した。下記のよう評価した。

[0095]

- 〇:しみ出しが見られない。
- △:しみ出しが若干見られる。
- ×:しみ出しが相当見られる。

[0096]

(1-2) 厚み精度

得られた光硬化性転写シートの厚さを 1 m^2 当たり 1 0 カ所測定し、厚さのばらつきの 程度を測定した。ばらつきが1%以内の場合を〇、1%を超える場合を×とした。 [0097]

(2) 得られる光情報記録媒体の評価

光硬化性転写シートのロールを円盤状に打ち抜いた後、一方の剥離シートを除去し、得 られた円盤状光硬化性転写シートを、射出成形により成形したピットとしての凹凸面を有 するポリカーボネート基板 (厚さ1.1mm) の凹凸面に設けられた銀合金の半透過反射 層上に、転写シート面と反射層が接触するように配置し、シリコーンゴム製のローラを用 いて2kgの荷重で光硬化性転写シートを押圧し、積層体を形成した(図2の(3)に対 応)。

[0098]

積層体の光硬化性転写シートのもう一方の剥離シートを除去し、その除去された転写シ ート表面に、ピットとしての凹凸面を有するニッケル製のスタンパを、シート表面とスタ ンパの凹凸面とが接触するように配置して、シリコーンゴム製のローラを用いて2kgの 荷重でスタンパを押圧し、積層体を形成し、スタンパの凹凸形状を転写シート表面に転写 した。

[0099]

次に、光硬化性転写シート側から、メタルハライドランプを用いて、積算光量1000 m J / c m² の条件でUV照射し、転写シートを硬化させた。

[0100]

積層体からスタンパを剥離、除去し、硬化した光硬化性転写シートの凹凸面上に銀合金 をスパッタリングすることにより、アルミニウム反射層(70 nm)を形成した。この上 に接着剤を介してポリカーボネートフィルム(厚さ70μm;商品名ピュアエースC11 0-70、帝人(株)製)を貼り付けた。





[0101]

これにより2層の凹凸面を有する光情報記録媒体を得た。

[0102]

(2) 光情報記録媒体の評価

(2-1) 光線透過率 (380~420 n mの波長領域)

一方の光硬化性転写シートを、JIS-K6717に従い405nmの波長領域の光線 透過率を測定した。

[0103]

(2-2) 信号読み取り

得られた光情報記録媒体の再生波形を、波長405nmのレーザを用いて測定し、得ら れた再生波形と製造に用いたスタンパの波形と比較した。スタンパの波形と一致している ものを○、ほとんど一致しているもの△、ほとんど一致していないものを×とした。

[0104]

得られた試験結果を表1に示す。

[0105]

【表1】

	実施例1	比較例1	比較例2
しみ出し	0	×	Δ
厚み精度	0	×	Δ
光線透過率(405nm)	90%	88%	70%
信号読み取り	0	0	0

[0106]

実施例1で得られた光硬化性転写シートのロールはしみ出しが無く、且つこれを用いて 得られる光情報記録媒体のピット形状は良好なものであり、作業性、転写特性共に優れて いた。さらに、光線透過率も高くレーザの透過に有利であり、光情報記録媒体として優れ た性能を有していると言える。一方、比較例1の本発明の粘着性付与剤を含まない転写層 から得られた光情報記録媒体は、ピット形状は良好なものであるが、転写シートのロール にしみ出しがあり、その製造のための作業性は劣っていた。また、粘着性付与剤であって も本発明のSP値未満のものを用いた転写層から得られた光情報記録媒体(比較例2) は 、ピット形状は良好なものであるが、ロールにしみ出しがあり、その製造のための作業性 は充分に改善されず、また光線透過率も劣っていた。従って、本発明の光硬化性転写シー トは、得られる光情報記録媒体の特性を劣化させることなく、その製造のための作業性を 向上させたものであると言うことができる。

【図面の簡単な説明】

[0107]

- 【図1】本発明の光硬化性転写シートの実施形態の一例を示す断面図である。
- 【図2】本発明の光情報記録媒体の製造方法の一例を示す断面図である。
- 【図3】本発明の光情報記録媒体の一例を示す断面図である。
- 【図4】二重真空室方式の装置を用いた押圧法を説明するための該略図である。
- 【図 5 】従来の光情報記録媒体を示す断面図である。
- 【図6】従来の別の光情報記録媒体を示す断面図である。
- 【図7】日経エレクトロニクスに記載の光情報記録媒体の製造方法の手順を示す断面 図である。

【符号の説明】

[0108]

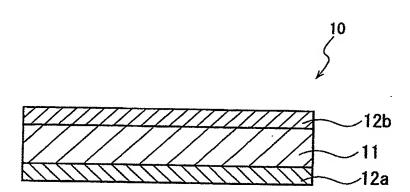




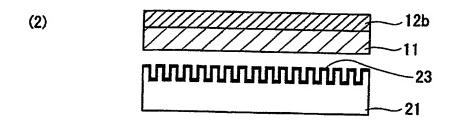
- 11 光硬化性転写シート
- 12a, 12b 剥離シート
- 2 1 基板
- 23 半透明反射層
- 24 スタンパ
- 2 5 反射層
- 26 有機ポリマーフィルム (カバー層)
- 1,2 透明樹脂基板
- 1 a, 2 a 反射層
- 3 接着剤層
- 1 b 半透明層
- 4 a ディスク基板
- 5 A, 5 B 紫外線硬化樹脂
- 6 a 反射層 (又は記録層)
- 7 カバー層



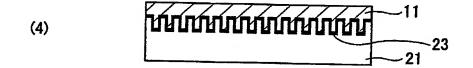
【書類名】図面 【図1】

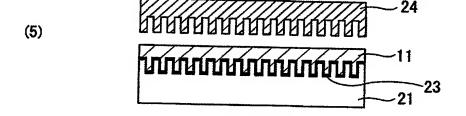


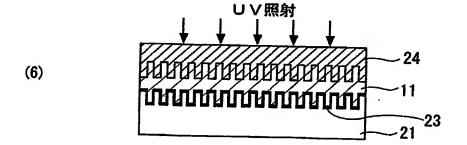




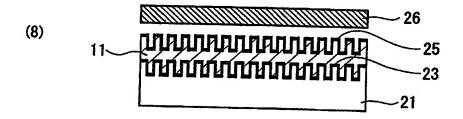






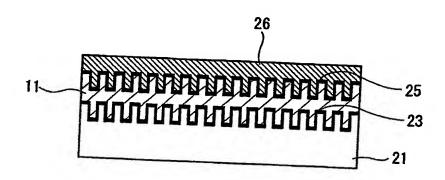




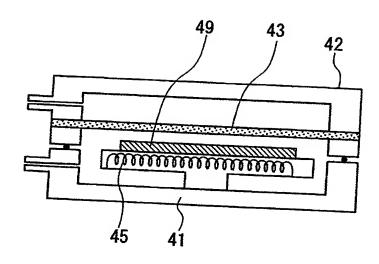




【図3】

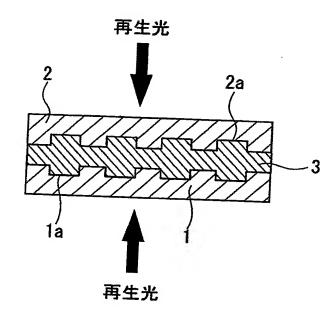


【図4】

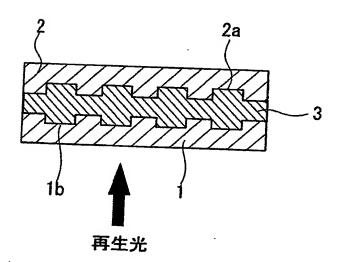




【図5】

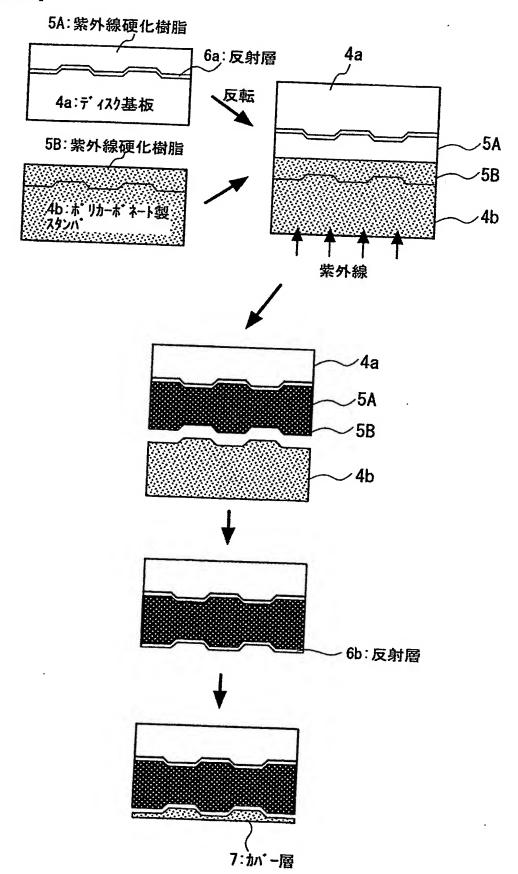


【図6】





【図7】





【書類名】要約書

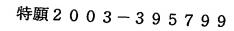
【要約】

【課題】 DVD等の厚さが薄く、高容量の光情報記録媒体の製造に有利な光硬化性転写シートであって、製造時に使用される長尺状シートのロール形態にしても、光硬化性転写層の成分のしみ出しが無く、シート厚の変動もない本発明の光硬化性転写シートを提供すること。

【解決手段】 光重合性官能基を有する反応性ポリマーを含む、加圧により変形可能な光硬化性組成物からなる光硬化性転写層を有する光硬化性転写シートであって、光硬化性組成物が、さらに溶解度パラメータ(SP値)が8.50以上の粘着性付与剤を含んでいることを特徴とする光硬化性転写シート;これを用いた光情報記録媒体の製造方法;及び光情報記録媒体。

【選択図】

図 1



ページ: 1/E



認定・付加情報

特許出願の番号

特願2003-395799

受付番号

50301946483

書類名

特許願

担当官

第六担当上席

0 0 9 5

作成日

平成15年12月 1日

<認定情報・付加情報>

【提出日】

平成15年11月26日



特願2003-395799

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000005278]

1. 変更年月日 [変更理由] 住 所 氏 名

1990年 8月27日 新規登録 東京都中央区京橋1丁目10番1号 株式会社ブリヂストン